

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro

525468

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
11. März 2004 (11.03.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 2004/020083 A1(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: B01J 19/00,  
10/00, C07C 45/33, 51/16

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/008407

(22) Internationales Anmeldedatum:  
30. Juli 2003 (30.07.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
102 40 816.5 30. August 2002 (30.08.2002) DE(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme  
von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE];  
67056 Ludwigshafen (DE).

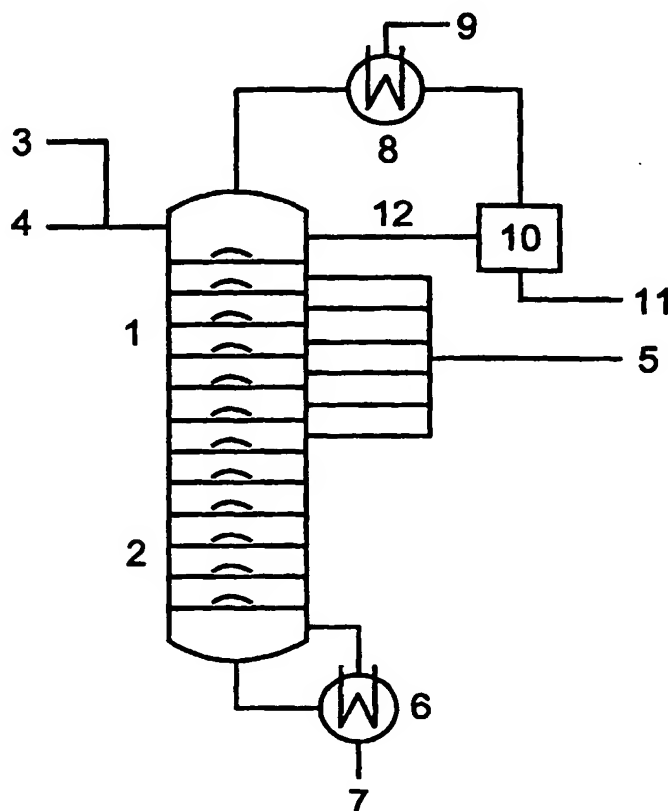
(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): Genger, Thomas  
[DE/DE]; Bürgermeister-Wingerter-Str. 23, 67245 Lamb-  
sheim (DE). Oost, Carsten [DE/BE]; Van Gistelstraat  
1/1, B-2040 Berendrecht (BE). SNOECK, Joost-Willem  
[BE/DE]; Enggasse 20, 67434 Neustadt an der Weinstrasse  
(DE). STROEZEL, Manfred [DE/DE]; Mühlenweg 57,  
68549 Ilvesheim (DE). BECKER, Jens [DE/DE]; Less-  
ingstr.20, 67304 Eisenberg (DE). BERNING, Wilfried  
[DE/DE]; Rudi-Stephan-Allee 9, 67549 Worms (DE).(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGE-  
SELLSCHAFT; 67056 Ludwigshafen (DE).(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,  
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,  
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,  
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: OXIDATION METHOD

(54) Bezeichnung: OXIDATIONSVERFAHREN



(57) **Abstract:** The invention relates to a method for oxidising an educt using an oxidant in order to obtain a product. Said method is characterised in that the oxidation is carried out in a reaction device (1) comprising a sump region at the lower end, a head region at the upper end and a reaction zone (1) between the sump region and the head region, that the reaction mixture is maintained at boiling point in the reaction zone and that the oxidant is introduced into the reaction zone in at least two sub-streams (5).

(57) **Zusammenfassung:** Verfahren zur Oxidation eines Eduktes mit einem Oxidationsmittel unter Erhalt eines Produktes dadurch gekennzeichnet, dass man die Oxidation in einer Reaktionsvorrichtung (1) durchführt, die am unteren Ende einen Sumpfbereich, am oberen Ende einen Kopfbereich und zwischen Sumpfbereich und Kopfbereich eine Reaktionszone (1) aufweist, in der Reaktionszone das Reaktionsgemisch im Siedezustand hält, und Oxidationsmittel in die Reaktionszone in mindestens zwei Teilströmen (5) einbringt.

WO 2004/020083 A1



KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Veröffentlicht:**

— mit internationalem Recherchenbericht

- (84) **Bestimmungsstaaten (regional):** ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL,

*Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.*

## Beschreibung

### Oxidationsverfahren

5

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Oxidation eines Eduktes mit einem Oxidationsmittel unter Erhalt eines Produktes

10 dadurch gekennzeichnet, daß man

die Oxidation in einer Reaktionsvorrichtung durchführt, die am unteren Ende einen Sumpfbereich, am oberen Ende einen Kopfbereich und

15 zwischen Sumpfbereich und Kopfbereich eine Reaktionszone aufweist,

in der Reaktionszone das Reaktionsgemisch im Siedezustand hält, und

20

Oxidationsmittel in die Reaktionszone in mindestens zwei Teilströmen einbringt.

Verfahren zur Oxidation eines, insbesondere organischen, Eduktes mit einem molekularen Sauerstoff enthaltenden Gas unter Erhalt eines Produktes sind zahlreich bekannt.

25

So können beispielsweise gesättigte Verbindungen zu ungesättigten Verbindungen, wie Methylcyclohexan zu Toluol oder Propan zu Propen, Alkohole zu Aldehyden oder Ketonen, wie Isopropanol zu Aceton, s-Butanol zu Methylethylketon oder Methanol zu Formaldehyd, Kohlenwasserstoffe zu Hydroperoxiden, wie Cumol zu Cumolhydroperoxid, Tetralin zu Tetralinhydroperoxid oder Cyclohexan zu Cyclohexanhydroperoxid, Olefine zu Epoxiden, wie Ethen zu Ethylenoxid, oder Kohlenwasserstoffe zu Alkoholen, Aldehyden, Ketonen oder Carbonsäuren, wie Cyclohexan zu Cyclohexanol oder Cyclohexanon, Toluol zu Benzaldehyd oder Benzoesäure, o-, m- oder p-Xylol zu den entsprechenden aromatischen Dicarbonsäuren oder deren Anhydride, Butan zu Maleinsäureanhydrid oder Propen zu Acrolein oder Acrylsäure, umgesetzt werden.

30

40

Eines der Probleme solcher Oxidationsreaktionen ist, dass die gewünschten Wertprodukte ihrerseits ebenfalls oxidiert werden können unter Erhalt unerwünschter Nebenprodukte oder letztendlich Kohlendioxid und Wasser. Dies führt nachteiligerweise zu einer Verminderung der Selektivität der Oxidationsreaktion.

45

Als eine technisch bedeutsame Oxidation wird in: Weissermel/Arpe, Industrielle Organische Chemie, 4. Auflage, VCH, Weinheim, 1994, Seite 260 ff die Oxidation von Cyclohexan zu einem Gemisch enthaltend Cyclohexanol und Cyclohexanon in der Flüssigphase mit  
5 Luft in Gegenwart von Mangan- oder Cobalt-Salzen als Katalysator bei 125-165°C und einem Druck im Bereich von 8 bis 15 bar (absolut) beschrieben.

Der Cyclohexan-Umsatz wird dabei begrenzt, um eine technisch  
10 sinnvolle Selektivität zu erzielen. Gemäß: Arpentier et al., The Technology of Catalytic Oxidations, Editions Technip 2001, Seite 226 ff beträgt die Selektivität bei Cyclohexan-Umsätzen im Bereich von 1-2% ca. 90%, während sie bereits bei Umsätzen von 4-5% auf 77-85% abfällt.

15

Das nicht umgesetzte Cyclohexan muss in einer nachgeschalteten Destillationskolonne abdestilliert und in die Oxidationsstufe zurückgeführt werden.

20 Cyclohexanol und Cyclohexanon stellen Ausgangsstoffe zur Herstellung von Caprolactam und Adipinsäure dar, die beide wiederum in erheblichem Umfang als Monomere zur Herstellung technisch bedeutender Polyamide eingesetzt werden.

25 DE 19811517 beschreibt die unkatalysierte, selektive Oxidation von Cyclohexan mit Ozon zu Cyclohexanon in einem gegen Ozon inertisierten Reaktor, wobei man das Ozon über den Kolonnenkopf zudosiert, während gleichzeitig das gebildete Cyclohexanon kontinuierlich im Kolonnensumpf als Produkt abgeführt wird.

30

Nachteilig bei diesem Verfahren ist die unzureichende Kontakt des Oxidationsmittels mit dem Edukt und die schlechte Nutzung des Oxidationsmittels: Ozon ist bei technisch relevanten Drücken gasförmig und verlässt somit den Reaktor wieder ohne ausreichenden

35 Kontakt mit dem zu oxidierenden Kohlenwasserstoff.

Weiterhin soll das Verfahren bei Temperaturen kleiner gleich der Siedetemperatur des zu oxidierenden Cyclohexans durchgeführt werden. Da aber die Reaktionsprodukte um ca. 75°C höher als das Edukt  
40 sieden und somit die Siedetemperatur des Reaktionsgemischs über der Siedetemperatur des Cyclohexans liegt, erfolgt nach diesem Verfahren eine reine Flüssigphasenumsetzung ohne Destillation. Damit weist dieses Verfahren hinsichtlich der Auftrennung des Reaktionsgemisches und Rückführung des Cyclohexans die bereits oben  
45 genannten Nachteile auf.

Der vorliegenden Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren bereitzustellen, das die Oxidation eines, insbesondere organischen, Eduktes mit einem Oxidationsmittel unter Erhalt eines Produktes auf technisch einfache und wirtschaftliche Weise ermöglicht unter Vermeidung der genannten Nachteile.

Demgemäß wurde das eingangs definierte Verfahren gefunden.

Erfindungsgemäß ist das vorliegende Verfahren zur Oxidation eines Eduktes geeignet.

Als Edukt kommen anorganische, vorzugsweise organische Verbindungen in Betracht.

Als organische Verbindungen können ungesättigte, vorzugsweise gesättigte Kohlenwasserstoffe eingesetzt werden. In diesen Kohlenwasserstoffen können ein oder mehrere Kohlenstoffatome durch Heteroatome, wie Sauerstoff, Stickstoff, Schwefel, Phosphor ersetzt sein unter Absättigung etwaiger freier Valenzen solcher Heteroatome durch Wasserstoff oder Substituenten, insbesondere durch die nachfolgend für die Kohlenwasserstoffe genannten Substituenten; vorzugsweise sind keine Kohlenstoffatome durch solche Heteroatome ersetzt. Im Sinne der vorliegenden Erfindung werden die Kohlenwasserstoffe mit, wie auch ohne solche Heteroatome summarisch als Kohlenwasserstoffe bezeichnet.

Als ungesättigte Kohlenwasserstoffe kommen solche mit einer oder mehreren Dreifachbindungen, einer oder mehreren olefinischen Doppelbindungen oder aromatischen Systemen oder solche, die Kombinationen derartiger Merkmale tragen, in Betracht, wie Ethen, Propen, 1-Buten, 2-Buten, 1,3-Butadien, Benzol, Toluol, o-Xylol, m-Xylol, p-Xylol, Fluoren, 2-Methylpyridin, 3-Methylpyridin, 4-Methylpyridin, Tetralin. Geeignete ungesättigte Kohlenwasserstoffe können linear oder cyclisch sein.

Als gesättigte Kohlenwasserstoffe können lineare oder vorzugsweise cyclische Alkane, insbesondere mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, eingesetzt werden.

Als lineare Alkane kommen vorteilhaft Ethan, Propan, n-Butan, i-Butan, n-Pentan, n-Hexan, n-Heptan, n-Octan, n-Nonan, n-Decan in Betracht.

Als cyclische Alkane können Cyclohexan oder Decalin eingesetzt werden.

Die Kohlenwasserstoffe können unsubstituiert oder substituiert sein, beispielsweise durch aliphatische Gruppen, vorzugsweise C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylgruppen, wie Methyl, Ethyl, i-Propyl, n-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, s-Butyl, n-Pentyl, n-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl,

- 5 2-Ethyl-hexyl, OH, =O, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkoxy, COOH, C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>-Carbalkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Acyloxy, oder C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylamino, Sulfonsäure oder deren Salze, wie Alkali- oder Erdalkalisalze, oder Ester, Cyano, oder Halogene, wie Fluor, Chlor, Brom.
- 10 In einer vorteilhaften Ausführungsform kann das erfindungsgemäße Verfahren auf die Oxidation von Kohlenwasserstoffen oder Aldehyden zu Hydroperoxiden, die beispielsweise bei der indirekten Epoxidation von Olefinen eingesetzt werden können, wie Acetaldehyd zu Peressigsäure, Isobutan zu Isobutylperoxid, Isopentan
- 15 zu Isopentylperoxid, Ethylbenzol zu Phenylethylperoxid, Cumol zu Cumolhydroperoxid, Tetralin zu Tetralinhydroperoxid angewendet werden.

- In einer weiteren vorteilhaften Ausführungsform kann das
- 20 erfindungsgemäße Verfahren auf die Oxidation von Kohlenwasserstoffen oder Aldehyden zu Säuren oder deren Anhydride oder deren Ester, wie p-Xylol zu Terephthalsäure, m-Xylol zu Isophthalsäure, o-Xylol zu Phthalsäure oder Phthalsäureanhydrid, n-Butan zu Essigsäure, Toluol zu Benzaldehyd oder Benzoesäure, Paraffine zu
- 25 Säuren, Acetaldehyd zu Essigsäure, Trimethylbenzol zu Hemimellitsäure, n-Butyraldehyd zu n-Buttersäure, Crotonaldehyd zu Crotonsäure, Butan zu Ethylacetat, Buten zu Maleinsäureanhydrid, Butan zu Maleinsäureanhydrid, Benzol zu Maleinsäureanhydrid, Propen zu Acrylsäure angewendet werden.

- 30 In einer weiteren vorteilhaften Ausführungsform kann das erfindungsgemäße Verfahren auf die Oxidation von Kohlenwasserstoffen oder Aldehyden zu Ketonen, Alkoholen oder Chinonen, wie Fluoren zu Fluorenon, Trimethylphenol zu Trimethylchinon, Acetaldehyd zu Acetanhydrid, Naphthalin zu Naphthochinon, Anthracen
- 35 zu Anthrachinon, p-Diisopropylbenzol zu Hydrochinon, p-Methylisopropylbenzol zu Kresol, Paraffine zu Alkoholen angewendet werden.
- In einer weiteren vorteilhaften Ausführungsform kann das erfindungsgemäße Verfahren auf die Oxidation von Alkoholen zu
- 40 Aldehyden oder Ketonen, wie Isopropanol zu Aceton, s-Butanol zu Methylethylketon, Methanol zu Formaldehyd angewendet werden.

- In einer weiteren vorteilhaften Ausführungsform kann das erfindungsgemäße Verfahren auf die Oxidation von C-C-Einfachbin-
- 45 dungen zu C-C-Mehrfachbindungen, wie Buten zu Butadien, Ethyl-

benzol zu Styrol, Methylcyclohexan zu Toluol, Propan zu Propen angewendet werden.

In einer weiteren vorteilhaften Ausführungsform kann das  
5 erfindungsgemäße Verfahren auf die Oxidation von Kohlenwasserstoffen zu Nitrilen, wie Oxidation von Toluol mit  $N_2O$  zu Benzonitril angewendet werden.

In einer weiteren vorteilhaften Ausführungsform kann das  
10 erfindungsgemäße Verfahren auf die Oxidation von C-C-Einfachbindungen oder C-C-Mehrfachbindungen mittels Ozon unter Erhalt einer Säurefunktion, wie die Ozonolyse nativer Produkte zu Fettsäuren angewendet werden.

15 In einer weiteren vorteilhaften Ausführungsform kann das erfindungsgemäße Verfahren auf die Oxidation von C-C-Mehrfachbindungen mittels Wasserstoffperoxid unter Erhalt der entsprechenden Diole, wie Allylalkohol zu Glyzerin angewendet werden.  
Die Kohlenwasserstoffe können als einzelne Verbindung oder als  
20 Gemisch solcher Kohlenwasserstoffe eingesetzt werden.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kann man als Edukt Cyclohexan einsetzen.

25 Als Produkt kommt in diesem Fall vorteilhaft Cyclohexanol, Cyclohexanon, Cyclohexylhydroperoxid oder deren Gemische, insbesondere Cyclohexanol, Cyclohexanon oder deren Gemische, in Betracht.

Erfindungsgemäß erfolgt die Oxidation eines Eduktes mit einem  
30 Oxidationsmittel.

In einer vorteilhaften Ausführungsform kann man als Oxidationsmittel ein molekularen Sauerstoff enthaltendes Gas, insbesondere molekularen Sauerstoff, einsetzen.

35 Als molekularen Sauerstoff kann man Di-Sauerstoff in der Triplet- oder Singulett-Form oder Tri-Sauerstoff, also Ozon, vorzugsweise Di-Sauerstoff, insbesondere in der Triplet-Form, oder Gemische solcher molekularer Sauerstoff-Formen einsetzen.  
40 Das solchen molekularen Sauerstoff enthaltende Gas kann frei von weiteren Bestandteilen sein.

Das solchen molekularen Sauerstoff enthaltende Gas kann weitere, andere Bestandteile enthalten.

45 Als weitere, andere Bestandteile kommen oxidierend wirkende Gase, wie Stickoxide, in Betracht.

Im Falle weiterer, anderer Bestandteile können vorteilhaft inerte Gase, also solche, die in dem erfindungsgemäßen Verfahren nicht oder nicht wesentlich in die Oxidationsreaktion eingehen, eingesetzt werden, wie Stickstoff, beispielsweise in Form von Luft, 5 oder Edelgase, beispielsweise Argon, oder deren Gemische.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform kann man als Oxidationsmittel ein ein oder mehrere Stickoxide enthaltendes Gas, insbesondere ein oder mehrere Stickoxide, einsetzen.

10

Als Stickoxide kommen Distickstoffmonoxid, Stickstoffmonoxid, Stickstoffdioxid oder deren Gemische oder Oligomeren in Betracht. Das ein oder mehrere solcher Stickoxide enthaltende Gas kann frei von weiteren Bestandteilen sein.

15

Das ein oder mehrere solcher Stickoxide enthaltende Gas kann weitere, andere Bestandteile enthalten.

Als weitere, andere Bestandteile kommen oxidierend wirkende Gase, 20 wie Sauerstoff, in Betracht.

Im Falle weiterer, anderer Bestandteile können vorteilhaft inerte Gase, also solche, die in dem erfindungsgemäßen Verfahren nicht oder nicht wesentlich in die Oxidationsreaktion eingehen, eingesetzt werden, wie Stickstoff, beispielsweise in Form von Luft, 25 oder Edelgase, beispielsweise Argon, oder deren Gemische.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform kann man als Oxidationsmittel eine unter den Reaktionsbedingungen flüssige 30 Verbindung einsetzen, wie Peroxide, beispielsweise anorganische Peroxide, wie Wasserstoffperoxid, oder organische Peroxide, wie Cyclohexanhydroperoxid, Isobutylhydroperoxid, Isopentylhydroperoxid, Phenylethylhydroperoxid, Cumolhydroperoxid, Tetralinhydroperoxid, oder Persäuren, wie Peressigsäure.

35

Die Mengenverhältnisse zwischen dem eingesetzten Edukt und dem molekularen Sauerstoff in dem molekularen Sauerstoff enthaltenden Gas hängt von dem gewünschten Grad der Umsetzung des Edukts zum Produkt aus chemischer Sicht, also beispielsweise der Umsetzung 40 eines Alkans zu einem Alkohol oder einem Keton, und verfahrenstechnischer Sicht, also dem gewählten Umsatz, ab und kann leicht durch wenige einfache Vorversuche optimiert werden.

Oxidationsmittel und Edukt kann man der Reaktionsvorrichtung 45 trennt zugeben.



Oxidationsmittel und Edukt kann man vor der Zugabe zu der Reaktionsvorrichtung teilweise mischen und der Reaktionsvorrichtung zugeben.

- 5 Oxidationsmittel und Edukt kann man vor der Zugabe zu der Reaktionsvorrichtung vollständig mischen und der Reaktionsvorrichtung zugeben.

Erfindungsgemäß führt man die Oxidation in einer Reaktionsvorrichtung durch, die

- am unteren Ende einen Sumpfbereich,  
am oberen Ende einen Kopfbereich und  
zwischen Sumpfbereich und Kopfbereich eine Reaktionszone auf-  
15 weist.

Als bevorzugte Reaktionsvorrichtung kommen Rektifikationskolonnen in Betracht, wie sie beispielsweise in: Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 3.Ed., Vol. 7, John Wiley & Sons, New  
20 York, 1979, Seite 870-881 beschrieben sind, wie Bodenkolonnen, beispielsweise Siebbodenkolonnen oder Glockenbodenkolonnen, Packungskolonnen oder Füllkörperkolonnen.

In einer bevorzugten Ausführungsform kommen solche Böden in Betracht, die eine hohe Verweilzeit des Reaktionsgemisches in der  
25 Kolonne ermöglichen, wie Ventilböden, bevorzugt Glockenböden oder Tunnelböden.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform kommen Packungen,  
30 wie Metallgewebepackungen, Blechpackungen, vorteilhaft mit geordneter Struktur, oder Füllkörperschüttungen in Betracht.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform kommen Anstaupackungen in Betracht. Solche Anstaupackungen erlauben, die Verweil-  
35 zeit in der Reaktionszone anhand des Druckverlusts einzustellen und gewährleisten selbst bei hoher Belastung eine gute Trennleistung.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kann man unterhalb  
40 der untersten Zugabestelle für das Oxidationsmittel in die Reaktionsvorrichtung Einbauten mit hoher Trennstufenzahl, wie Metallgewebepackungen oder Blechpackungen, vorteilhaft mit geordneter Struktur, verwenden.

Vorteilhaft sollte die Rektifikationskolonne eine Trennleistung von 10 bis 100, vorzugsweise 20 bis 40 theoretische Böden aufweisen.

- 5 Vorteilhaft können von den beiden Reaktanten Edukt und Oxidationsmittel der höher siedende Reaktant überwiegend oder vollständig oberhalb des niedriger siedenden Reaktanten der Reaktionsvorrichtung zuführen, insbesondere kann man den höher siedenden Reaktanten in den oberen Teil der Rektifikationskolonne  
10 und den niedriger siedenden Reaktanten in den unteren Teil der Rektifikationskolonne einspeisen.

Der höher siedende Reaktant kann dabei niedriger siedenden Reaktanten enthalten.

- 15 Der niedriger siedende Reaktant kann dabei höher siedenden Reaktanten enthalten.

- In einer besonders bevorzugten Ausführungsform weist die Rektifikationskolonne zwischen Reaktionsteil und Sumpf einen Destillationsteil auf.  
20

- Als besonders vorteilhaft hat es sich erwiesen, 0 bis 50, vorzugsweise 5 bis 30 theoretische Böden in dem unteren Teil der Rektifikationskolonne, also dem Destillationsteil, einzubauen.  
25

- Als besonders vorteilhaft hat es sich erwiesen, 0 bis 50, vorzugsweise 5 bis 30 theoretische Böden in dem oberen Teil der Rektifikationskolonne, also der Reaktionszone, einzubauen.  
30 Die Reaktionszone kann sich innerhalb des Rektifikationsteils der Kolonne befinden.

Die Reaktionszone kann sich außerhalb des Rektifikationsteils der Kolonne befinden.

- 35 Die Reaktionszone kann sich außerhalb der Rektifikationskolonne befinden.

- In diesem Fall können der Druck in der Reaktionszone und der Druck in der Rektifikationskolonne gleich oder unterschiedlich sein.  
40

Fig. 1 zeigt schematisch eine vorteilhafte Ausführungsform einer Reaktionsvorrichtung. In Fig. 1 bedeuten:

- 45  
1: Reaktionsteil  
2: Destillationsteil

- 3: Zulauf für Edukt
- 4: Zulauf für Katalysator
- 5: Zugabe für insbesondere gasförmiges Oxidationsmittel, wie Luft
- 5 6: Verdampfer
- 7: Produktstrom
- 8: Wärmetauscher
- 9: Ausschleusung von Inerten
- 10: Abscheider
- 10 11: Wasserausschleusung
- 12: Edukt-Rückführung

Das erfindungsgemäße Verfahren kann vorzugsweise in mehreren hintereinandergeschalteten Reaktionsvorrichtungen durchgeführt werden. Beim Betrieb der nachgeschalteten Reaktionsvorrichtungen bei einem niedrigeren Druck kann ein Teil der im Brüdenstrom der vorderen Kolonne enthaltenen Energie vorteilhaft auf den Zulaufstrom einer der nachgeschalteten Reaktionsvorrichtungen übertragen werden.

20 Weiterhin kann vorteilhaft ein Teil des nicht kondensierten Brüdenstroms in den unteren Teil der Reaktionsvorrichtung zurückgeführt werden. Durch diese Kreislauftartweise ist es möglich, einen Teil der im Sumpfstrom vorhandenen Energie zurückzugewinnen.

25 Die durchschnittliche Verweilzeit des Reaktionsgemisches auf den Böden der Kolonne sollte 1 bis 120 Minuten, vorzugsweise 5 bis 30 Minuten betragen.

30 Vorteilhaft kann das erfindungsgemäße Verfahren, insbesondere im Falle von Cyclohexan als Edukt, bei einem Druck im Bereich von 0,1 bis 3,5 MPa, vorzugsweise von 0,5 bis 2,5 MPa, gemessen im Sumpfbereich der Reaktionsvorrichtung, durchgeführt werden.

35 Die Temperatur kommt dann derart in Betracht, dass das Reaktionsgemisch in der Reaktionszone im Siedezustand gehalten wird. Die für die jeweilige Umsetzung hierfür geeignete Temperatur kann durch wenige einfache Vorversuche leicht ermittelt werden.

40 Setzt man als Edukt Cyclohexan ein, so kommen vorteilhaft in der Reaktionszone Temperaturen im Bereich von 70 bis 220°C, vorzugsweise von 120 bis 190°C in Betracht.

45

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform kann die Reaktionsvorrichtung am oberen Ende des Kopfteils eine Möglichkeit für die Entnahme von Gasen aufweisen.

5 Vorteilhaft führt man die Reaktion so durch, dass unterhalb der Reaktionszone dort vorliegendes Reaktionsgemisch verdampft unter Erhalt einer Mischung aus flüssigem und gasförmigem Reaktionsgemisch.

10 In einer vorteilhaften Ausführungsform ist die Reaktionsvorrichtung im Sumpfbereich und im Bereich der Reaktionszone mit flüssigem Reaktionsgemisch gefüllt.

Das auf diese Weise erhaltene gasförmige Reaktionsgemisch steigt  
15 dann aufgrund der geringeren Dichte gegenüber dem flüssigen Reaktionsgemisch in Richtung des Kopfbereichs der Reaktionsvorrichtung. Aufgrund der Wechselwirkung zwischen der gasförmigen und der flüssigen Phase können dabei durch Kondensations- und Verdampfungsvorgänge Änderungen in der Zusammensetzung der Gasphase  
20 auftreten.

Im Kopfbereich der Reaktionsvorrichtung wird erfindungsgemäß das dort ankommende gasförmige Reaktionsgemisch kondensiert und so der Reaktionszone, vorteilhaft in flüssiger Phase, zugeführt.

25

Erfindungsgemäß bringt man das Oxidationsmittel in die Reaktionszone in mindestens 2, vorzugsweise 2 bis 100, insbesondere 2 bis 50, besonders bevorzugt 2 bis 40, wie 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20 Teilströmen ein.

30

Das Einbringen des Oxidationsmittels in die Reaktionsvorrichtung kann dabei nach an sich, insbesondere für die Einbringung eines Gases in eine Flüssigkeit, bekannten Verfahren erfolgen.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann man katalysatorfrei durch-  
35 führen.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann man in Gegenwart eines homogenen oder heterogenen Katalysators durchführen.

40 Setzt man einen homogenen Katalysator ein, so kann dieser vorteilhaft im Kopfbereich der Reaktionsvorrichtung dem Reaktionsgemisch zugegeben und im Sumpfbereich mit dem Reaktionsgemisch entnommen werden.

45

Setzt man einen heterogenen Katalysator ein, so kann dieser vorteilhaft nach an sich bekannten Verfahren in der Reaktionszone der Reaktionsvorrichtung fixiert werden.

- 5 Im allgemeinen können die für die jeweiligen Oxidationsreaktionen an sich bekannten Katalysatoren eingesetzt werden, beispielsweise im Falle der Oxidation von Cyclohexan zu Cyclohexanol, Cyclohexanon oder deren Gemische Cobalt- oder Mangan-haltige Salze.
- 10 Die Mengen an Katalysator können gemäß den für diese Katalysatoren für die jeweiligen Reaktionen bekannten Katalysatorbelastungen und den im erfindungsgemäßen Verfahren gewählten Umsätzen leicht bestimmt und eine Optimierung der Katalysatormengen kann durch wenige einfache Vorversuche leicht
- 15 durchgeführt werden.

- Vorteilhaft kann man im Sumpfbereich der Reaktionsvorrichtung ein das Produkt enthaltendes Reaktionsgemisch entnehmen, insbesondere wenn der Siedepunkt des Produkts höher ist als der Siedepunkt des
- 20 Edukts unter den Reaktionsbedingungen. Das im Sumpfbereich entnommene Reaktionsgemisch kann aus Produkt bestehen oder einer Mischung, die das Produkt neben weiteren Komponenten, wie Edukt, Nebenprodukte, Folgeprodukte, enthält.
- 25 Vorteilhaft kann man im Kopfbereich der Reaktionsvorrichtung ein das Produkt enthaltendes Reaktionsgemisch entnehmen, insbesondere wenn der Siedepunkt des Produkts niedriger ist als der Siedepunkt des Edukts unter den Reaktionsbedingungen. Das im Kopfbereich entnommene Reaktionsgemisch kann aus Produkt bestehen oder einer
- 30 Mischung, die das Produkt neben weiteren Komponenten, wie Edukt, Nebenprodukte, Folgeprodukte, enthält.

- Sollte bei der erfindungsgemäßen Oxidationsreaktion Wasser als zwangsläufiges oder unerwünschtes Nebenprodukt oder als Folge-
- 35 produkt entstehen, so kann dieses vorteilhaft während der Oxidation der Reaktionsvorrichtung oberhalb der Reaktionszone, vorteilhaft über Kopf, entnommen werden.

#### Vergleichsbeispiel 1

- 40 In einem achtfach gekammerten Blasensäulenreaktor wurde der Cyclohexanstrom, der am oberen Ende des Reaktors zugegeben wurde, so eingestellt, dass die Verweilzeit der Flüssigphase in dem Reaktor 31 Minuten betrug. Durch die Zugabe einer entsprechenden
- 45 Menge an Luft gleichverteilt über die Kammern des Reaktors wurde

ein Cyclohexanumsatz von 3,5 % eingestellt. Der Reaktor wurde bei einem Druck von 16 bar betrieben.

Die Selektivität zu Cyclohexanol, Cyclohexanon und Cyclohexanhydroperoxid betrug in Summe 83,9 %. Die Raum-Zeit-Ausbeute bezogen auf die Flüssigphase im Reaktor betrug 45,7 kg/(m<sup>3</sup>\*h).

#### Beispiel 1

10 Einer Reaktionskolonnen mit 10 Stufen im Reaktionsteil (oben) und 10 Stufen im Destillationsteil (unten) wurden bezogen auf das Flüssigphasenvolumen 2415 kg/(m<sup>3</sup>\*h) Cyclohexan oberhalb des Reaktionsteils zugeführt. Die Kolonne wurde bei einem Druck von 11,9 bar betrieben. Es wurden 0,15 Nm<sup>3</sup> Luft pro kg Cyclohexan gleichmäßig  
15 ßig verteilt auf die 10 Stufen des Reaktionsteils der Kolonne gegeben. Bei einer auf den Frischcyclohexanstrom bezogenen Verdampferenergie von 200 Wh/ kg betrug der Cyclohexanumsatz 10,1 %. Die Selektivität zu Cyclohexanol, Cyclohexanon und Cyclohexanhydroperoxid betrug in Summe 88,0 %. Die Raum-Zeit-Ausbeute bezogen  
20 auf die Flüssigphase im Reaktor betrug 250 kg/(m<sup>3</sup>\*h).

#### Vergleichsbeispiel 2

Es wurde wie in Beispiel 1 verfahren mit dem Unterschied, dass  
25 die gesamte Luft in einem Strom in die unterste Stufe des Reaktionsteils gegeben wurde.

Der Cyclohexanumsatz betrug 9,8 %.

30 Die Selektivität zu Cyclohexanol, Cyclohexanon und Cyclohexanhydroperoxid betrug in Summe 84,1 %. Die Raum-Zeit-Ausbeute bezogen auf die Flüssigphase im Reaktor betrug 232 kg/(m<sup>3</sup>\*h).

35

40

45

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Oxidation eines Eduktes mit einem Oxidations-  
5 mittel unter Erhalt eines Produktes
- dadurch gekennzeichnet, daß man
- 10 die Oxidation in einer Reaktionsvorrichtung durchführt, die  
am unteren Ende einen Sumpfbereich,  
am oberen Ende einen Kopfbereich und  
zwischen Sumpfbereich und Kopfbereich eine Reaktionszone auf-  
weist,
- 15 in der Reaktionszone das Reaktionsgemisch im Siedezustand  
hält,
- und
- 20 Oxidationsmittel in die Reaktionszone in mindestens zwei  
Teilströmen einbringt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei man die Reaktionszone ver-  
lassendes, nicht umgesetztes Edukt in die Reaktionszone zu-  
25 rückführt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei man als Edukt ein li-  
neares oder cyclisches Alkan einsetzt.
- 30 4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, wobei man als  
Oxidationsmittel ein unter den Reaktionsbedingungen gasförmig-  
es Oxidationsmittel einsetzt.
5. Verfahren nach Anspruch 4, wobei man als Oxidationsmittel ein  
35 molekulares Sauerstoff enthaltendes Gas einsetzt.
6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, wobei man die Oxida-  
tion in Gegenwart eines Katalysators durchführt.
- 40 7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6, wobei bei der Oxida-  
tion als Nebenprodukt Wasser entsteht und dieses Wasser wäh-  
rend der Oxidation der Reaktionsvorrichtung in der Reaktions-  
zone oder im Kopfbereich entnommen wird.

## 14

8. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 7, wobei man das Verfahren bei einer Temperatur im Bereich von 10 bis 300°C, gemessen in der Reaktionszone, durchführt.
- 5 9. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 8, wobei man als Reaktionsvorrichtung eine Rektifikationskolonne einsetzt.
- 10 10. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 9, wobei man das Edukt mit Kreisgas oxidiert, das mit einem Oxidationsmittel angereichert wird.
11. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 10, wobei man ein Produkt enthaltendes Reaktionsgemisch unterhalb der Reaktionszone entnimmt.
- 15 12. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 11, wobei man den höher siedenden Reaktanten, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Oxidationsmittel und Edukt, oberhalb des tiefer siedenden Reaktanten, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus
- 20 Oxidationsmittel und Edukt, der Reaktionsvorrichtung zuführt.
13. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 12, wobei man als Edukt Cyclohexan einsetzt.
- 25 14. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 13, wobei man Cyclohexan mit Luft oxidiert, Reaktionsgemisch kontinuierlich im Sumpfbereich der Reaktionsvorrichtung entnimmt und nicht umgesetztes Cyclohexan und Wasser kontinuierlich im Kopfbereich abtrennt, Cyclohexan und Wasser mittels eines Phasenscheiders
- 30 trennt und das so erhaltene Cyclohexan als Rücklauf dem Kopfbereich der Reaktionsvorrichtung zuführt.

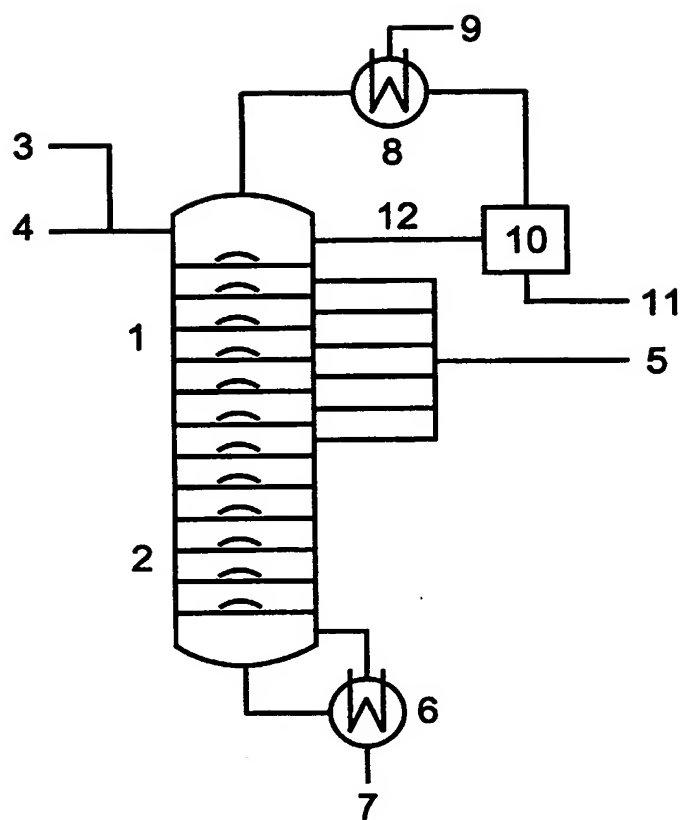
35

40

45



1/1



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EU/08407

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 7 B01J19/00 B01J10/00 C07C45/33 C07C51/16

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 B01J C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	GB 1 351 429 A (HERCULES INC) 1 May 1974 (1974-05-01)  page 1, left-hand column, line 18 - line 22 page 2, right-hand column, line 103 - page 4, right-hand column, line 53; figure ---	1, 2, 4, 5, 7-9, 11, 12
X	EP 0 842 894 A (TOPSOE HALDOR AS) 20 May 1998 (1998-05-20) the whole document ---	1, 4, 6
P, X	EP 1 243 317 A (BOC GROUP INC) 25 September 2002 (2002-09-25) the whole document -----	1, 4-6, 10

☐

Further documents are listed in the continuation of box C.

☒

Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

13 November 2003

Date of mailing of the international search report

26/11/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Van Belleghem, W

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP/08407

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
GB 1351429	A	01-05-1974	AU 452419 B2	05-09-1974
			AU 4275972 A	21-02-1974
			BE 784536 A1	07-12-1972
			CA 984855 A1	02-03-1976
			DE 2227529 A1	28-12-1972
			ES 403961 A1	01-05-1975
			FR 2140469 A1	19-01-1973
			IT 955983 B	29-09-1973
			NL 7207543 A	11-12-1972
			SE 370390 B	14-10-1974
EP 0842894	A	20-05-1998	AT 199366 T	15-03-2001
			CN 1185416 A ,B	24-06-1998
			DE 69704147 D1	05-04-2001
			DE 69704147 T2	16-08-2001
			EP 0842894 A1	20-05-1998
			ES 2157512 T3	16-08-2001
			JP 10245201 A	14-09-1998
			TW 459041 B	11-10-2001
EP 1243317	A	25-09-2002	US 2002182123 A1	05-12-2002
			CN 1383911 A	11-12-2002
			EP 1243317 A1	25-09-2002

# INTERNATIONALE RESEARCHENBERICHT

Internat. Aktenzeichen

PCT/EP/08407

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 B01J19/00 B01J10/00 C07C45/33 C07C51/16

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RESEARCHIERTE GEBIETE

Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 B01J C07C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	GB 1 351 429 A (HERCULES INC) 1. Mai 1974 (1974-05-01)  Seite 1, linke Spalte, Zeile 18 - Zeile 22 Seite 2, rechte Spalte, Zeile 103 - Seite 4, rechte Spalte, Zeile 53; Abbildung ---	1,2,4,5, 7-9,11, 12
X	EP 0 842 894 A (TOPSOE HALDOR AS) 20. Mai 1998 (1998-05-20) das ganze Dokument ---	1,4,6
P,X	EP 1 243 317 A (BOC GROUP INC) 25. September 2002 (2002-09-25) das ganze Dokument -----	1,4-6,10



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*G\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

13. November 2003

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

26/11/2003

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Van Belleghem, W

# INTERNATIONALER RESEARCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die der Patentfamilie gehören

Internationaler Patenzeicher

PCT/EP 08/08407

Im Recherchenbericht angeführtes Patendokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
GB 1351429	A	01-05-1974	AU 452419 B2 05-09-1974
			AU 4275972 A 21-02-1974
			BE 784536 A1 07-12-1972
			CA 984855 A1 02-03-1976
			DE 2227529 A1 28-12-1972
			ES 403961 A1 01-05-1975
			FR 2140469 A1 19-01-1973
			IT 955983 B 29-09-1973
			NL 7207543 A 11-12-1972
			SE 370390 B 14-10-1974
EP 0842894	A	20-05-1998	AT 199366 T 15-03-2001
			CN 1185416 A ,B 24-06-1998
			DE 69704147 D1 05-04-2001
			DE 69704147 T2 16-08-2001
			EP 0842894 A1 20-05-1998
			ES 2157512 T3 16-08-2001
			JP 10245201 A 14-09-1998
			TW 459041 B 11-10-2001
EP 1243317	A	25-09-2002	US 2002182123 A1 05-12-2002
			CN 1383911 A 11-12-2002
			EP 1243317 A1 25-09-2002